

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-157331
(43)Date of publication of application : 20.06.1995

(51)Int.CI. C03C 4/02
C03C 10/00
G11B 5/62

(21)Application number : 05-309306 (71)Applicant : OHARA INC
(22)Date of filing : 09.12.1993 (72)Inventor : GOTOU NAOYUKI
YAMAGUCHI KATSUHIKO
KAWASHIMA YASUYUKI

(54) COLORED CRYSTALLIZED GLASS FOR MAGNETIC DISK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain crystallized glass for a magnetic disk capable of easy discrimination of surface defects.

CONSTITUTION: At least one component selected from among V₂O₅, CuO, MnO₂, Cr₂O₃, CoO, MoO₃, NiO, Fe₂O₃, TeO₂, CeO₂, Pr₂O₃, Nd₂O₃ and Er₂O₃ is incorporated by 0.5-5wt.% as a coloring component in glass so as to ensure a color luminosity factor within the Munsell luminosity range of 0-7 in a CIE color system.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2959363

[Date of registration] 30.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 30.07.2003

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-157331

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 3 C 4/02
10/00
G 1 1 B 5/62

識別記号 庁内整理番号
9196-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全10頁)

(21)出願番号 特願平5-309306

(22)出願日 平成5年(1993)12月9日

(71)出願人 000128784
株式会社オハラ

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

(72)発明者 後藤 直雪

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株
式会社オハラ内

(72)発明者 山口 勝彦

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株
式会社オハラ内

(72)発明者 川嶋 康之

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株
式会社オハラ内

(74)代理人 弁理士 荒船 博司 (外1名)

(54)【発明の名称】 磁気ディスク用着色結晶化ガラス

(57)【要約】

【目的】 表面の欠陥を容易に識別することができる磁
気ディスク用結晶化ガラスを提供することを目的として
いる。

【構成】 CIEの表色系でマンセル明度が0~7の範
囲の色視感を有するように、ガラス中の着色成分とし
て、V₂O₅、CuO、MnO₂、Cr₂O₃、CoO、M
oO₃、NiO、Fe₂O₃、TeO₂、CeO₂、Pr₂O
3、Nd₂O₃、Er₂O₃からなる群より選択された少な
くとも1成分を、重量百分率で、0.5~5%含有させ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CIEの表色系でマンセル明度が0～7の範囲の色視感を有することを特徴とする磁気ディスク用着色結晶化ガラス。

【請求項2】 ガラス中の着色成分として、V、Cu、Mn、Cr、Co、Mo、Ni、Fe、Te、Ce、Pr、Nd、Erの金属酸化物からなる群より選択された少なくとも1成分を、重量百分率で、0.5～5%含有することを特徴とする請求項1記載の磁気ディスク用着色結晶化ガラス。

【請求項3】 結晶化ガラスの主要構成成分が、 $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ のいずれかからなることを特徴とする請求項2記載の磁気ディスク用着色結晶化ガラス。

【請求項4】 重量百分率で、 SiO_2 60～87%、 Li_2O 5～15%、 Na_2O 0～1%、 K_2O 0～10%、 MgO 0～7.5%、 CaO 0～9.5%、 SrO 0～15%、 BaO 0～13%、ただし、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 0.5%以上、 ZnO 0～13%、 B_2O_3 0～10%、 Al_2O_3 0～10%、 P_2O_5 0.5～8%、 TiO_2 0～5%、 ZrO_2 0～3%、 SnO_2 0～3%、 $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 0～2%、および上記金属酸化物の1種または2種以上の金属元素の弗化物をFの合計量として、0～5%からなることを特徴とする請求項2記載の磁気ディスク用着色結晶化ガラス。

【請求項5】 重量百分率で、 SiO_2 65～83%、 Li_2O 8～13%、 K_2O 0～7%、 MgO 0.5～5.5%、 ZnO 0～5%、 PbO 0～5%、ただし、 $\text{MgO}+\text{ZnO}+\text{PbO}$ 0.5～5.5%、 P_2O_5 1～4%、 Al_2O_3 0～7%、 $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 0～2%からなるガラスを熱処理することにより得られたガラスの主結晶相が二珪酸リチウム($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)および α -クオーツ(SiO_2)であることを特徴とする請求項2記載の磁気ディスク用着色結晶化ガラス。

【請求項6】 重量百分率で、 SiO_2 30～65%、 Al_2O_3 5～25%、 ZnO 8～40%、 MgO 2～20%、 PbO 0～15%、 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 0～15%、 TiO_2 2～15%、 B_2O_3 0～10%、 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{WO}_3$ 0～10%、 $\text{ZrO}_2+\text{P}_2\text{O}_5+\text{SnO}_2$ 0～7%、ただし、 ZrO_2 0～4%、 P_2O_5 0～5%、 SnO_2 0～2%、 $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 0～2%、および上記金属酸化物の1種または2種以上の金属元素の弗化物をFの合計量として、0～5%からなるガラスを熱処理することにより得られた結晶化ガラスの主結晶相がガーナイト($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)であることを特徴とする請求項2記載の磁気ディスク用着色結晶化ガラス。

【請求項7】 重量百分率で、 SiO_2 50～61%、 P_2O_5 0～7%、 Al_2O_3 20～27%、ただし、重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5) = 0.38 \sim 0.50$ 、 Li_2O 3～6%、 MgO 0.6～5%、 BaO 0.5～5%、 ZnO 0.3～5%、ただし、 $\text{MgO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ 3～10%、 TiO_2 1～5%、 ZrO_2 1～5%、 $\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 0～2%からなるガラスを熱処理することにより得られた結晶化ガラスの主結晶が β -石英固溶体であることを特徴とする請求項2記載の磁気ディスク用着色結晶化ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コンピュータ等の記録媒体として使用される磁気ディスク用の結晶化ガラスに係り、特に、ガラスを着色することにより、製品検査を容易に行うことができるようとした着色結晶化ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】磁気ディスクは、大型コンピュータ、パソコンコンピュータ等の外部記録媒体として近年需要が増大しているため、その開発が急速に進んできている。従来、磁気ディスク用の基板には、アルミニウム合金が使用されているが、アルミニウム合金基板では、種々の材料欠陥の影響により、研磨工程における基板表面の突起または、スポット状の凹凸を生じ、平坦性、表面粗度の点で十分でなく、今日の情報量のより一層の増大にともなう高密度記録化に対応できない。

【0003】一方、結晶化ガラスは、構成結晶粒子を0.02～20 μm 程度の大きさに揃えて緻密なものを得ることができるために、前記アルミニウム合金に比して、平坦性、表面粗度が優れ、高密度記録化に適しているので、近年、磁気ディスク用の基板を結晶化ガラスで形成したものが提供されつつある。

【0004】ところで、結晶化ガラスで磁気ディスク用の基板を形成する場合、ガラス基板上に、キズ、クラック、カケ、ピンホール等の欠陥があると、磁気ディスクの性能に悪影響を与えるばかりか、欠陥の大きさ、量によっては、磁気ディスク基板としては使用不能となるため、ガラス基板の表面を全数目視によって検査している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の磁気ディスク用結晶化ガラスは、透明もしくは乳白色のものが主体であるため、前記目視による検査では欠陥を発見し難く、検査者に大きな負担をかけているばかりか、検査ミスが生じる場合もあった。また、前記のように欠陥を発見し難いため、レーザ光等による自動検査を導入するのも極めて困難であり、前記欠陥有無の検査が品質管理上、大きな障害となっていた。

【0006】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、表面の欠陥を容易に識別することができる磁気ディスク用結晶化ガラスを提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために、すなわち可視光もしくはレーザ光により前記欠陥を容易に識別できるようにするためには、当該欠陥が光学的に正常な部分と異なるようにすればよいことに着目し、本発明に至った。つまり、ガラスが透明もしくは乳白色等の明度の高い色視感であると、ガラス基板に欠陥があった場合に、ガラス基板表面からの反射光または散乱光に有意差が生じにくく、このため欠陥を識別しにくい。そこで、ガラスの明度を所定の範囲に設定して、ガラス基板上の欠陥と、正常（良好）な周辺部とで、反射光または散乱光に明瞭な差を生じさせ、欠陥を容易に識別するようにしたものである。

【0008】そこで、本発明の請求項1の磁気ディスク用結晶化ガラスは、CIEの表色系でマンセル明度が0～7の範囲の色視感を有することを特徴としている。ここで、ガラスの良好な面からの反射光の強度をR_A、欠陥からの反射光の強度をR_Bとすると、R_B > R_Aになるほど、欠陥の判別が容易になる。すなわち、黒味の色になるほど、R_Aが小さくなるので、欠陥の判別が容易になる。マンセル明度では、明度を10段階で評価し、明度が高くなるほどその値が10に近づき、明度が低くなるほどその値が0に近づくので、前記のようにマンセル明度を0～7の範囲に設定した。この範囲に設定したのは、マンセル明度が7を越えると、明度が高くなつて、欠陥の判別が困難になってくるからである。また、欠陥の判別を行う場合、ガラスの色と検査光の色を余色（補色）の関係にすることが望ましい。例えばガラスの色が、Y(yellow)、M(magenta)、C(cyan)の場合、検査光の色はそれぞれ、B(blue)、G(green)、R(red)にするのが望ましい。

【0009】前記のように、ガラスの色視感を、マンセル明度で0～7の範囲に設定するには、各種イオン種を結晶化ガラス成分とともに共存させ、発色させることにより、すなわち、ガラス中に着色成分を添加して、当該ガラスを着色すればよい。そこで、本発明の請求項2記載の磁気ディスク用結晶化ガラスは、結晶化ガラス中に、着色成分として、V、Cu、Mn、Cr、Co、Mo、Ni、Fe、Te、Ce、Pr、Nd、Erの金属酸化物からなる群より選択された少なくとも1成分を、重量百分率で、0.5～5%含有させたものである。前記金属酸化物としては、V₂O₅、CuO、MnO₂、Cr₂O₃、CoO、MoO₃、NiO、Fe₂O₃、TeO₂、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Er₂O₃等が挙げられる。

【0010】ここで、前記成分の含有率を、0.5～5

%の範囲に設定したのは、0.5%未満では、所定の色視感に着色できないからであり、一方、5%を越えると、材料強度等の特性が劣化するからである。また、前記着色成分は、単体ではその金属イオン特有の色を呈するが、これらを混在させるほど、黒色に近づくようになる。

【0011】さらに、本発明の請求項3記載の磁気ディスク用結晶化ガラスは、前記着色成分を含有させる結晶化ガラスの主要構成成分が、SiO₂-Li₂O、SiO₂-Al₂O₃-Li₂O、SiO₂-Al₂O₃-ZnOのいずれかからなるものである。

【0012】本発明の請求項4記載の磁気ディスク用結晶化ガラスは、前記着色成分を含有させることを前提とし、その他の構成成分が以下の通りであることを特徴としている。重量百分率で、SiO₂ 60～87%、Li₂O 5～15%、Na₂O 0～1%、K₂O 0～10%、MgO 0～7.5%、CaO 0～9.5%、SrO 0～15%、BaO 0～13%、ただし、MgO+CaO+SrO+BaO 0+5%以上、ZnO 0～13%、B₂O₃ 0～10%、Al₂O₃ 0～10%、P₂O₅ 0.5～8%、TiO₂ 0～5%、ZrO₂ 0～3%、SnO₂ 0～3%、As₂O₃+Sb₂O₃ 0～2%、および上記金属酸化物の1種または2種以上の金属元素の弗化物をFの合計量として、0～5%有している。

【0013】前記構成成分の組成範囲を上記のように限定した理由は以下の通りである。すなわち、SiO₂成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶として二珪酸リチウム(Li₂O·2SiO₂)およびα-クオーツ(SiO₂)等の結晶を生成する極めて重要な成分であるが、その量が60%未満では、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で組織が粗大化しやすく、また、87%を超えると原ガラスの溶融が困難になるからである。

【0014】Li₂O成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶として二珪酸リチウム(Li₂O·2SiO₂)結晶を生成する極めて十分な成分であるが、その量が5%未満では、上記結晶の析出が困難となると同時に、原ガラスの溶融が困難となり、また、15%を超えると、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で組織が粗大化しやすいうえ、化学的耐久性および硬度が悪化するからである。なお、Li₂O量は、製品（磁気ディスク基板）の高硬度および高熱膨張特性を顕著にし、結晶粒径を一層微小にするためには、5～12%が好ましい。

【0015】Na₂OおよびK₂O成分は、ガラスの溶融性を向上させる重要な成分であり、それぞれ10%まで含有させることができる。なお、上記効果を得るためにには、Na₂OおよびK₂Oの1種または2種の合計量を0.5%以上含有させることが好ましい。MgO、Ca

O、SrOおよびBaOの各成分は、ガラスの溶融性の改善、ガラス成形時の部分的乳白色化の防止、熱膨張曲線に大きな屈曲をもたらす α -クリストバライト結晶の過度の析出抑制、および下記に示すP₂O₅成分との共存により、熱処理条件による熱膨張係数の変化を抑制するための重要な成分である。しかし、MgO、CaO、SrOおよびBaO成分の1種または2種以上の合計量が0.5%未満ではそれらの効果が十分でない。また、MgOは7.5%を、CaOは9.5%を、SrOは15%を、BaOは13%をそれぞれ超えると、所望の結晶析出が困難になるとともに、結晶粒径が粗大化して緻密性が低下する。同様の理由でRO成分の合計量は25%までとするのが好ましい。

【0016】ZnO成分は、ガラスの溶融性の改善、熱処理条件による熱膨張係数の変化の抑制に補助的効果があるので、13%まで含有させることができると、望ましくは5%未満含有させるのがよい。B₂O₃成分は、ガラスの溶融性を向上する有効な成分であり、その含有量が10%以上では、所望の結晶を析出し難くなるが、望ましくは5%未満含有させるのがよい。Al₂O₃成分は、製品の化学的耐久性および硬度を向上させる有効な成分であり、その含有量が10%を超えると溶融性が悪化し、主結晶としての α -クオーツ(SiO₂)の結晶析出量が低下するが、望ましくは1~8%含有させるのがよい。

【0017】P₂O₅成分は、ガラスの結晶核形成剤として不可欠であるが、その量が0.5%未満では、所望の結晶を生成させることができず、また、8%を超えると、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で粗大化し易くなる。TiO₂、ZrO₂およびSnO₂成分は、核形成剤としてそれぞれ5%、3%および3%まで、補助的に使用し得る。As₂O₃およびSb₂O₃成分は、ガラス溶融の際の清澄剤として添加し得るが、これらの1種または2種の合計量は2%以下で十分である。

【0018】また、上記金属酸化物の1種または2種以上の金属元素の弗化物を含有させると、結晶化の調整等に有効であるが、その量がFの合計量として5%を超えると、ガラスが不安定になり、所望の結晶が得られない。

【0019】上述した着色結晶化ガラスは、SiO₂-Li₂O系のガラスであるが、次に示す結晶化ガラスは、SiO₂-Li₂O-RO(ただし、ROはMgO、ZnOまたはPbOである)系のガラスであり、MgO成分を必須成分として含有させた原ガラスを熱処理することにより得られる結晶化ガラスは、結晶相 α -クオーツ(SiO₂)の成長結晶粒子(二次粒子)が球状粒子構造をとり、かつ結晶粒子サイズを制御することにより研磨して成る表面特性の優れた磁気ディスク用結晶化ガラスとして使用することができる。

【0020】そこで、本発明の請求項5記載の磁気ディ

スク用着色結晶化ガラスは、前記着色成分を含有させることを前提とし、SiO₂-Li₂O-RO系のガラスの他の構成成分が以下の通りであることを特徴としている。重量百分率で、SiO₂ 6.5~8.3%、Li₂O 8~13%、K₂O 0~7%、MgO 0.5~5.5%、ZnO 0~5%、PbO 0~5%、ただし、MgO+ZnO+PbO 0.5~5.5%、P₂O₅ 1~4%、Al₂O₃ 0~7%、As₂O₃+Sb₂O₃ 0~2%からなるガラスを熱処理することにより得られ、主結晶相として二珪酸リチウム(Li₂O·2SiO₂)および α -クオーツ(SiO₂)を有する。

【0021】上記請求項5の磁気ディスク用結晶化ガラスの組成は、原ガラスと同様、酸化物基準で表示し得るが、原ガラスの組成範囲を上記のように限定した理由は以下の通りである。すなわち、SiO₂成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶として二珪酸リチウム(Li₂O·2SiO₂)および α -クオーツ(SiO₂)等の結晶を生成する極めて重要な成分であるが、その量が6.5%未満では、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で組織が粗大化しやすく、また、8.3%を超えると原ガラスの溶融が困難になるからである。

【0022】Li₂O成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶として二珪酸リチウム(Li₂O·2SiO₂)結晶を生成する極めて重要な成分であるが、その量が8%未満では、上記結晶の析出が困難となると同時に、原ガラスの溶融が困難となり、また、13%を超えると、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で組織が粗大化しやすい、化学的耐久性および硬度が悪化するからである。なお、Li₂O量は、製品(磁気ディスク基板)の高硬度および高熱膨張特性を顕著にし、結晶粒径を一層微小にするためには、8~12%が好ましい。K₂O成分は、ガラスの溶融性を向上させる重要な成分であり、7%まで含有させることができるが、望ましくは、1~6%含有させるのがよい。

【0023】MgO成分は、主結晶としての α -クオーツ(SiO₂)の結晶粒子を二次粒子構造全体へランダムに析出させることができる重要な成分であるが、その量が0.5%未満では上記効果が得られず、また、5.5%を超えると、所望の結晶が析出し難くなる。また、ZnOおよびPbO成分もMgOと同等の効果があるので添加し得るが、その量が各々5%を超えると所望の結晶が析出し難くなる。ただし、上記MgO、ZnOおよびPbO成分の合計量は、同様の理由で0.5~5.5%とすべきである。

【0024】P₂O₅成分は、ガラスの結晶核形成剤として不可欠であるが、その量が1%未満では、所望の結晶を生成させることができず、また、4%を超えると、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で粗大化し易くなる。Al₂O₃成分は、結晶化ガラスの化学的耐久性を向上させる有効な成分であるが、その含有量が7%を超

えると溶融性が悪化し、主結晶としての α -クオーツ(SiO_2)の結晶析出量が低下するが、望ましくは、1~8%含有させるのがよい。 As_2O_3 および Sb_2O_3 成分は、ガラス溶融の際の清澄剤として添加し得るが、これらの1種または2種の合計量は2%以下で十分である。

【0025】上記構成の磁気ディスク用着色結晶化ガラスを製造する場合、前記着色成分を含む組成を有するガラスを溶融し、熱間成形および/または冷間成形を行った後、900°C以下の温度で結晶化熱処理を行う。これにより、主結晶相として二珪酸リチウム($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)および α -クオーツ(SiO_2)を有するとともに、CIEの表色系でマンセル明度が0~7の範囲の色視感を有する結晶化ガラスが製造される。この結晶化ガラスを、磁気ディスク用の基板として使用する場合、通常一般に広く知られている方法でラッピングの後、ポツリシングを行い、その表面粗度(R_a)を15~50Åの範囲に設定する。

【0026】本発明の請求項6記載の磁気ディスク用着色結晶化ガラスは、前記着色成分を含有させることを前提とし、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系のガラスの他の構成成分が以下の通りであることを特徴としている。重量百分率で、 SiO_2 30~65%、 Al_2O_3 5~25%、 ZnO 8~40%、 MgO 2~20%、 PbO 0~15%、 CaO+SrO+BaO 0~15%、 TiO_2 2~15%、 B_2O_3 0~10%、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{+Y}_2\text{O}_3\text{+Gd}_2\text{O}_3\text{+Ta}_2\text{O}_5\text{+Nb}_2\text{O}_5\text{+WO}_3$ 0~1.0%、 $\text{ZrO}_2\text{+P}_2\text{O}_5\text{+SnO}_2$ 0~7%、ただし、 ZrO_2 0~4%、 P_2O_5 0~5%、 SnO_2 0~2%、 $\text{As}_2\text{O}_3\text{+Sb}_2\text{O}_3$ 0~2%、および上記金属酸化物の1種または2種以上の金属元素の弗化物をFの合計量として、0~5%からなるガラスを熱処理することにより得られ、主結晶相としてガーナイト($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)を有する。

【0027】請求項6の磁気ディスク用結晶化ガラスの組成範囲を上記のように限定した理由は以下の通りである。すなわち、 SiO_2 成分は、原ガラスの熱処理により、 α -クオーツ(SiO_2)の結晶を生成する成分であるが、その量が30%未満では、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で組織が粗大化しやすく、また、65%を超えると原ガラスの溶融が困難になるからである。

【0028】 Al_2O_3 成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶としてガーナイト($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)結晶を生成する極めて重要な成分であるが、その量が5%未満では、上記結晶の析出が困難となり、また、25%を超えると、溶融性が悪化するとともに、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で組織が粗大化しやすいからである。 ZnO 成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶としてガーナイト($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)結晶を生成す

る極めて重要な成分であるが、その量が8%未満では、上記結晶の析出が困難となり、また、40%を超えると、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で組織が粗大化しやすいからである。

【0029】 MgO 成分は、その量が2%未満では原ガラスが不安定になるとともに溶融性が悪化し、さらに製品の硬度が低下する。また、20%を超えると製品中の結晶粒が粗大になるとともに原ガラスの失透傾向が増大する。 PbO 成分は、原ガラスの溶融性を改善する成分であるが、その量が15%を超えると所望の結晶が析出し難くなる。

【0030】 CaO 、 SrO および BaO の各成分は、ガラスの溶融性の改善、ガラス成形時の部分的乳白色化的防止、熱膨張曲線に大きな屈曲をもたらす α -クリストバライド結晶の過度の析出抑制、および下記に示す P_2O_5 成分との共存により、熱処理条件による熱膨張係数の変化を抑制するための重要な成分である。しかし、 CaO 、 SrO および BaO 成分の1種または2種以上の合計量が15%を超えると、所望の結晶析出が困難になるとともに、結晶粒径が粗大化して緻密性が低下するので、これら成分の含有量は15%までとすべきである。

【0031】 TiO_2 成分は、核形成剤として不可欠であるが、その合計量が2%未満では所望の結晶を生成させることができず、また、15%を超えると、原ガラスが不安定になってしまう。 B_2O_3 成分は、ガラスの溶融性を向上する有効な成分であるが、その含有量が10%を超えると、所望の結晶を析出し難くなるが、望ましくは、6%未満含有させるのがよい。 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 および WO_3 成分は、製品の硬度と化学的耐久性を改善するのに有効であるので、これらの成分の1種または2種以上を合計量で10%まで含有させることができる。

【0032】 ZrO_2 、 P_2O_5 および SnO_2 成分は、核形成剤としてそれぞれ4%、5%および2%まで、補助的に使用し得る。しかし、 ZrO_2 、 P_2O_5 および SnO_2 成分の1種または2種以上の合計量が7%を超えると、所望の結晶析出が困難になるとともに、結晶粒径が粗大化して緻密性が低下するので、これら成分の含有量は15%までとすべきである。 As_2O_3 および Sb_2O_3 成分は、ガラス溶融の際の清澄剤として添加し得るが、これらの1種または2種の合計量は2%以下で十分である。また、上記金属酸化物の1種または2種以上の金属元素の弗化物を含有させると、結晶化の調整等に有効であるが、その量がFの合計量として5%を超えると、ガラスが不安定になり、所望の結晶が得られない。

【0033】本発明の請求項7記載の磁気ディスク用着色結晶化ガラスは、前記着色成分を含有させることを前提とし、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系のガラスの他の構成成分が以下の通りであることを特徴としている。重量百分率で、 SiO_2 50~61%、 P_2O_5 0~7%

%、 Al_2O_3 20~27%、ただし、重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5) = 0.38 \sim 0.50$ 、 Li_2O 3~6%、 MgO 0.6~5%、 BaO 0.5~5%、 ZnO 0.3~5%、ただし、 $\text{MgO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 3~10%、 TiO_2 1~5%、 ZrO_2 1~5%、 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 0~2% からなるガラスを熱処理することにより得られ、主結晶として β -石英固溶体を有し、熱膨張係数 ($\alpha \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) が-10~-+10の範囲にあり、結晶化ガラス材料の内部および製造ロット材料間において熱処理条件による熱膨張係数の変化量が極めて小さく、かつ改善された均質性と透明性を有するところにある。ここで、上記 β -石英は、 β -石英およびこれに極似の構造を有する β -ユーネクリップタイト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ただし、 Li_2O は MgO および ZnO と置換可能)) の総称である。

【0034】請求項7の磁気ディスク用結晶化ガラスの組成範囲を上記のように限定した理由は以下の通りである。すなわち、 SiO_2 成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶として、 β -石英固溶体の結晶を生成する成分であるが、その量が50%未満では、得られる結晶化ガラスの析出結晶が不安定で組織が粗大化し透明性が悪化し、また、61%を超えると原ガラスの溶融清澄が困難となり、製品の光学的均質性が悪化する。

【0035】 P_2O_5 成分は、 SiO_2 成分の一部と置換することにより、得られる結晶化ガラスの熱膨張曲線の屈曲性を小さくし、かつ原ガラスの溶融性を向上させる効果を有するが、その量が7%を超えると材料の結晶粒径が粗大となり、著しく透明性が悪化する。 Al_2O_3 成分は、その量が20%未満では原ガラスの溶融が困難となり、均質で乳白色のない製品を得難くなる。また、27%を超えるとやはり原ガラスの溶融性が困難となり、均質な製品を得難くなる。ただし、 SiO_2 と P_2O_5 成分の合計量に対する Al_2O_3 成分の重量比は、後述の MgO 、 BaO および ZnO の三成分の共存とともに、得られる結晶化ガラスの熱処理条件による α 値の変動を抑制するため、0.38~0.50の範囲にする必要がある。なお、この重量比が0.38未満では原ガラスの溶融性も悪化し、また0.50を超えると原ガラスの安定性も悪化して、製品の均質性を損ね易くなる。

【0036】 Li_2O 成分は、 SiO_2 および Al_2O_3 成分とともに β -石英の構成要素となる重要成分であるが、その量が3%未満の場合には、原ガラスの溶融性の悪化にともない製品の均質性が劣化し、また所要量の微細な結晶を析出し難くなる。また6%を超えると結晶粒径が粗大となり製品の透明性が著しく悪化する。

【0037】上記請求項7に係る結晶化ガラスにおいて、上記 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ 重量比とあいまって MgO 、 BaO 、 ZnO の三成分は、これらを共存させることにより、製品の低膨張特性を維持し、熱処理

条件による熱膨張係数の変動を抑制し、また透明性を低下させることなく、原ガラスの溶融性改善にともなう製品の均質性を著しく向上させることを見い出した重要な成分である。しかし、 MgO 成分は、その量が0.6%未満では上記効果が得られず、また5%を超えると製品中に所要の結晶相を析出し難くなり、また透明性が劣化し易くなる。 BaO 成分は、その量が0.5%未満では上記効果が得られず、また5%を超えると原ガラスの溶融性および耐失透性がともに悪化し、製品の均質性が損なわれ易くなる。 ZnO 成分は、その量が0.3%未満では上記効果が得られず、また5%を超えると原ガラスの耐失透性がともに悪化し、製品の均質性が損なわれ易くなり、また製品の結晶相が変化するほか透明性も劣化する。これら三成分の合計量が3%未満では上記効果が得られず、また10%を超えると製品中の結晶相が変化し熱膨張係数が過大になり易くなる。

【0038】 TiO_2 および ZrO_2 成分は、いずれも核形成剤として不可欠であるが、これらの量がそれぞれ1%未満では所望の結晶を生成させることができず、またそれぞれ5%を超えると製品の透明性が劣化し、原ガラスの耐失透性が悪化し、製品の均質性が損なわれる。 As_2O_3 および Sb_2O_3 成分は、ガラス溶融の際の清澄剤として添加し得るが、これらの1種または2種の合計量は2%以下で十分である。

【0039】

【実施例】次に、本発明の磁気ディスク用着色結晶化ガラスの好適な実施例を示す。表1ないし表3は本発明に係る磁気ディスク用着色結晶化ガラスの各実施例(No.1~No.11)の成分の組成を、表4は従来の $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ 系結晶化ガラスの比較組成例を、それぞれこれらの結晶化ガラスの外観の色、反射率、マンセル明度、欠陥判別の容易性、主結晶相の種類とともに示したものである。なお、各実施例および比較例の結晶化条件は下記の通りである。

(1) 核形成条件 (温度×時間)

実施例 No.1、2、7、8、9、10、11 : 540°C × 5 hr

実施例 No.3、4 : 700°C × 2 hr

実施例 No.5、6 : 700°C × 10 hr

比較例 : 540°C × 5 hr

(2) 結晶化条件 (温度×時間)

実施例 No.1、2、7、8、9、10、11 : 740°C × 2 hr

実施例 No.3、4 : 850°C × 4 hr

実施例 No.5、6 : 850°C × 10 hr

比較例 : 740°C × 2 hr

【0040】本実施例のNo.1~No.11の結晶化ガラスは、全て、 V_2O_5 、 CuO 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 MoO_3 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 TeO_2 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Er_2O_3 等の金属酸化物から

なる群より選択された少なくとも1成分を、重量百分率で、0.5~5%含有するとともに、この含有によってマンセル明度が1~7の範囲に設定されており、さらに、結晶化ガラスの主要構成成分が、 SiO_2 - Li_2O 、 SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O 、 SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO のいずれかからなっている。つまり、本実施例のNo.1~No.11の結晶化ガラスは、全て上記請求項1~3の構成要件を全て満たしている。

【0041】また、請求項4の構成要件を満たす実施例は、No.2、No.8、No.9およびNo.11、請求項5の構成要件を満たす実施例は、No.1、No.7およびNo.10、請求項6の構成要件を満たす実施例は、No.3およびNo.4、請求項7の構成要件を満たす実施例は、No.5およびNo.6にそれぞれ示すものである。なお、表1ないし表4において、主結晶相を示す欄

に記載の $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は、二珪酸リチウム($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)を、 ZnAl_2O_4 は、ガーナイト($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)を、 $\beta-\text{Qss}$ は、 β -石英固溶体をそれぞれ示す。また、欠陥判別の欄に記載の◎は、判別が非常に容易であること、○は判別が容易であること、×は判別が困難であることを示す。

【0042】表1ないし表4から明らかなように、本実施例のNo.1~No.11の結晶化ガラスは、前記着色成分が含有されて、それぞれ所定の色を呈し、マンセル明度が1~7の範囲内に設定され、欠陥判別が容易であることが判る。また、比較例の結晶化ガラスは、前記着色成分が含有されていないので、白色または透明であり、マンセル明度が9または表示できないので、欠陥判別が困難であることが判る。

【表1】

	1	2	3	4
SiO_2	74.0	74.5	50.0	52.0
Al_2O_3	4.0	4.0	18.0	20.0
P_2O_5	2.0	1.5		
MgO	2.5	1.0	7.0	6.0
ZnO	0.5	0.5	12.5	12.0
CaO		1.1	1.0	
BaO			1.0	2.0
Li_2O	10.5	10.5	$\text{PbO} 2.0$	
K_2O	4.0	4.0		
TiO_2			6.0	6.0
ZrO_2				
As_2O_3	0.5	0.5	0.5	0.5
$\text{V}_2\text{O}_5 0.5$	$\text{MnO} 21.2$	$\text{CoO} 1.0$	$\text{NiO} 1.0$	
$\text{MnO} 20.5$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 1.2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 1.0$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 0.5$	
$\text{CuO} 0.5$				
$\text{Cr}_2\text{O}_3 0.5$				
外観 (Color)	Black	Black	Green Black	Yellowish Grey
反射率% R ($\lambda = 633\text{nm}$)	4.2	4.2	4.3	4.3
マンセル明度 (CIE)	1	1	2	4
欠陥判別	◎	◎	◎	◎
主結晶相	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	ZnAl_2O_4	ZnAl_2O_4
	α -クオーツ	α -クリストバライト		α -クオーツ

【表2】

	5	6	7	8
SiO ₂	61.0	55.0	75.0	75.3
Al ₂ O ₃	23.0	23.0	4.0	4.0
P ₂ O ₅		5.0	2.0	2.0
MgO	0.8	0.9	2.5	2.0
ZnO	2.0	0.4	0.5	
CaO		1.0		1.0
BaO	2.9	2.7		
Li ₂ O	4.2	4.5	10.5	10.5
K ₂ O			4.0	4.0
TiO ₂	2.0	2.5		
ZrO ₂	1.5	2.0		
As ₂ O ₃	1.0	1.0	0.5	0.5
CeO _{1.6}	CuO _{2.0}	Cr ₂ O ₃ _{1.0}	NiO _{0.7}	
外観 (Color)	Blue	Bluish Green	Green	Pale Green
反射率% R (λ = 633nm)	4.3	4.4	4.5	4.6
マンセル明度 (CIE)	3	4	5	6
欠陥判別	◎	◎	◎	◎
主結晶相	β-Qss	β-Qss	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅
			α-クオーツ	α-クオーツ

【表3】

	9	10	11
S i O ₂	73.5	74.0	75.0
A l ₂ O ₃	4.0	4.0	4.0
P ₂ O ₅	2.0	2.0	1.8
M g O	0.5	2.5	1.2
Z n O	1.0	0.5	
C a O	1.0		1.5
B a O	0.5		1.0
L i ₂ O	10.5	10.5	10.0
K ₂ O	4.0	4.0	4.0
T i O ₂			
Z r O ₂			
A S ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
M n O ₂	2.5	V ₂ O ₅ 2.0	F e ₂ O ₃ 1.0
外観 (Color)	LightPink Beige	Yellowish Brown	Greyish Brown
反射率% R (λ = 633nm)	4.8	4.6	4.5
マンセル明度 (C I E)	7	6	6
欠陥判別	○	◎	◎
主結晶相	L i ₂ S i ₂ O ₅	L i ₂ S i ₂ O ₅	L i ₂ S i ₂ O ₅
	α-クオーツ	α-クオーツ	α-クオーツ

【表4】

	比較例	
SiO ₂	72.1	72.0
Al ₂ O ₃	9.6	2.0
P ₂ O ₅	1.0	
MgO	1.0	2.5
ZnO	1.0	
CaO	0.4	9.0
BaO	St 00.4	
Li ₂ O	12.0	
K ₂ O	1.1	Na ₂ O 14.5
TiO ₂		
ZrO ₂		
As ₂ O ₃	0.5	
外観 (Color)	White	
反射率% R (λ = 633nm)	5.0	10.0
マンセル明度 (CIE)	9	
欠陥判別	×	×
主結晶相	Li ₂ Si ₂ O ₅	
	α-クリストバライド	

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の請求項1の磁気ディスク用着色結晶化ガラスは、CIEの表色系でマンセル明度が0～7の範囲の色視感を有するものである。ガラス基板上の欠陥と、正常（良好）な周辺部とで、反射光または散乱光に明瞭な差が生じるので、欠陥を容易に識別することができる。したがって、目視による検査が非常に容易になって、検査者への負担軽減や検査ミス等を防止できるのは勿論のこと、レーザ光等による識別も容易であるので、欠陥有無の検査の自動化を容易に図ることができる。

【0044】請求項2の磁気ディスク用着色結晶化ガラスは、ガラス中の着色成分として、V、Cu、Mn、Cr、Co、Mo、Ni、Fe、Te、Ce、Pr、Nd、Erの金属酸化物からなる群より選択された少なくとも1成分を、重量百分率で、0.5～5%含有させたものである。結晶化ガラスの色視感をマンセル明度で0～7の範囲に確実に設定することができる。

【0045】請求項3の磁気ディスク用着色結晶化ガラスは、前記着成分を含有させる結晶化ガラスの主要構成成分が、SiO₂-Li₂O、SiO₂-Al₂O₃-Li₂O、SiO₂-Al₂O₃-ZnOのいずれかからなるものである。これらの主要構成成分を有する結晶化ガラスをマンセル明度で0～7の範囲の色視感に着色することができる。

【0046】請求項4の磁気ディスク用着色結晶化ガラスは、マンセル明度を0～7の範囲の色視感に設定して、欠陥を容易に識別することができるのは勿論のこと、適切な硬度と緻密、均質な組織を有し、所望の熱膨張係数を設定でき、しかも熱処理温度による熱膨張係数の変化を小さくすることができる。

【0047】請求項5の磁気ディスク用着色結晶化ガラスは、マンセル明度を0～7の範囲の色視感に設定して、欠陥を容易に識別することができるのは勿論のこと、SiO₂-Li₂O-RO（ただし、ROはMgO、ZnOおよびPbOである）系のガラスを熱処理して得られるものであるから、α-ケオーツ（SiO₂）の成長結晶粒子（二次粒子）が球状粒子構造を有し、熱処理による結晶粒子サイズの制御ができ、研磨して成る表面粗度が所望範囲の値を有するので、磁気ディスク用基板として好適に使用することができる。

【0048】請求項6の磁気ディスク用着色結晶化ガラスは、マンセル明度を0～7の範囲の色視感に設定して、欠陥を容易に識別することができるのは勿論のこと、SiO₂-Al₂O₃-ZnO系のガラスを熱処理して得られるものであるから、耐磨耗性および高い機械的強度を有するので、磁気ディスク用基板として好適に使用することができる。

【0049】請求項7の磁気ディスク用着色結晶化ガラスは、マンセル明度を0～7の範囲の色視感に設定して、欠陥を容易に識別することができるのは勿論のこと、SiO₂-Al₂O₃-Li₂O系のガラスを熱処理して得られるものであるから、低膨張特性を有するので磁気ディスク用基板として好適に使用することができる。